

**METHOD FOR SEPARATING AND PURIFYING TRIALKOXYLSILANE**

**Publication number:** JP63313790

**Publication date:** 1988-12-21

**Inventor:** YOSHIKAZO MAMORU; OTA YOSHIRO

**Applicant:** TAMA KAGAKU KOGYO KK

**Classification:**

- **International:** C07F7/04; B01J27/122; C07B61/00; C07F7/00;  
B01J27/06; C07B61/00; (IPC1-7): C07F7/04

- **European:**

**Application number:** JP19870147886 19870616

**Priority number(s):** JP19870147886 19870616

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP63313790**

**PURPOSE:**To separate and purify a trialkoxysilane in good recovery ratio and high purity, by the coexistence of a specific amount of an organic halide in a reaction mixture containing an unreacted alcohol. **CONSTITUTION:**A trialkoxysilane is separated and purified from a reaction mixture containing an unreacted alcohol. In the process, an organic halide (preferably alkyl halide, alkenyl halide, aryl halide or quaternary ammonium halide) in an amount of 0.0001-20wt.%, preferably 0.01-6wt.% is added to coexist in the reaction mixture.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭63-313790

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月21日

C 07 F 7/04

J-8018-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 トリアルコキシシランの分離精製法

⑯ 特 願 昭62-147886

⑰ 出 願 昭62(1987)6月16日

⑱ 発 明 者 吉 迫 守 東京都町田市三輪町131-21

⑲ 発 明 者 太 田 好 郎 神奈川県横浜市泉区上飯田町2113-12

⑳ 出 願 人 多摩化学工業株式会社 東京都大田区蒲田5丁目36番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 成瀬 勝夫 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

トリアルコキシシランの分離精製法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 未反応アルコールを含有する反応混合物からトリアルコキシシランを分離精製するに当たり、この反応混合物中に有機ハロゲン化合物0.0001~20重量%を共存させることを特徴とするトリアルコキシシランの分離精製法。

(2) 有機ハロゲン化合物が、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アルケニル、ハロゲン化アリール、ハロゲン化第四アルキルアンモニウムから選択された1種又は2種以上の混合物である特許請求の範囲第1項記載のトリアルコキシシランの分離精製法。

(3) 有機ハロゲン化合物がハロゲン化アルキルであり、そのアルキル基がトリアルコキシシランのアルキル基と同じである特許請求の範囲第1項又は第2項記載のトリアルコキシシランの分離精製法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は、トリアルコキシシランの分離精製法に係り、詳しくは未反応アルコールが存在する反応混合物中のトリアルコキシシランを安定化させてトリアルコキシシランを効率良く分離精製する方法に関する。

## 〔従来の技術〕

例えばトリメトキシシランやトリエトキシシラン等のように、1つの硅素原子に3つのアルコキシ基と1つの水素原子が結合したトリアルコキシシランは、それ自体極めて反応性に富み、多くの有機化合物に対して付加、共重合、共縮合等の反応をして有用な物質を生成し、例えばシランカップリング剤、コーティング剤、耐熱塗料等を製造する際の原料物質として使用されている。

このようなトリアルコキシシランを製造する方法としては、例えば、觸媒の存在下に気相あるいは液相で金属硅素とアルコールとを直接反応させる方法が知られている。しかしながら、この方

法においては、アルコールの反応率が低く、反応混合物中には、目的物のトリアルコキシシランのほかにテトラアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、ジアルコキシアルキルシラン、トリアルコキシアルキルシランあるいはこれらの二量体等の種々のアルコキシシランに加え、多量の未反応アルコールが含有され、この反応混合物はその精製操作までの保存中あるいは精製操作中に未反応アルコールが目的物のトリアルコキシシランと反応してテトラアルコキシシランを生成し、結果としてトリアルコキシシランの収率が著しく低下するという問題がある。

そこで、従来においては、例えば反応混合物を0℃以下の温度で保存したり、あるいは、反応混合物を安定化させるための方法としてその反応混合物中に、所定のアミノ酸を存在させる方法（特開昭55-72,197号公報）、アミノ酸を添加しpHを2.0～7.0に調整する方法（特開昭57-118,592号公報）、3価の有機リン化合物を存在させる方法（特公昭61-21,478号公報）や、その反応

- 3 -

従って、本発明の目的は、未反応アルコールを含有する反応混合物からトリアルコキシシランを分離精製するに当り、この反応混合物中のトリアルコキシシランを安定化させ、しかも、反応混合物を精留して容易に高純度のトリアルコキシシランの収率良く得ることができるトリアルコキシシランの分離精製法を提供することにある。

【問題点を解決するための手段】

すなわち、本発明は、未反応アルコールを含有する反応混合物からトリアルコキシシランを分離精製するに当り、この反応混合物中に有機ハロゲン化合物0.0001～10重量%を共存させるトリアルコキシシランの分離精製法である。

本発明において、未反応アルコールを含有する反応混合物としては、トリクロロシランとアルコールとの反応によって得られた反応混合物であってもよいが、トリアルコキシシランの収率の点から好ましくは触媒の存在下に気相あるいは液相で金属珪素とアルコールとを直接反応させて得られる反応混合物である。

- 5 -

混合物中にエボキシサイド類を存在させる方法（特開昭61-1,694号公報）等が提案されている。

【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら、反応混合物を0℃以下の温度で保存する方法については、その保存のために冷蔵庫や冷凍庫が必要になって多大の保存コストがかかるほか、この反応混合物を精留して精製する際には加熱が必要になるのでこの際におけるトリアルコキシシランの分解は防止し得ないという問題があり、また、安定剤として使用するアミノ酸、アミン類、3価の有機リン化合物あるいはエボキシサイド類を使用する方法については、反応混合物を蒸留して得られた精製トリアルコキシシラン中にこれらの安定剤が不純物として混入したり、トリアルコキシシランと未反応アルコールとの反応を抑制する効果が必ずしも充分でなかったり、あるいは、反応混合物を蒸留してトリアルコキシシランを精製する際における安定化効果に問題がある等、いずれにしても満足できるものではなかった。

- 4 -

この触媒の存在下に行う金属珪素とアルコールの直接反応において、原料として使用する金属珪素は、その純度が80重量%以上であってその平均粒径が200μm以下の粉末であればよく、例えば振動ミル、ボールミル等の手段で製造され、その純度が80～99重量%であって平均粒径50～100μmの安価な一般市販品をそのまま使用することができる。

また、原料として使用するアルコールとしては、通常アルキルアルコールが使用され、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、アミルアルコール等の炭素数1～6の低級アルキルアルコールが使用される。これらのアルコールについては、その純度が98重量%以上、好ましくは99.9重量%以上であって、その水分含有量が0.2重量%以下、好ましくは0.1重量%以下のものがよい。このアルコールの使用量は、金属珪素1モルに対して通常3～10モルであるが、金属珪

- 6 -

素の反応率を向上させるためには金属珪素に対して過剰に使用するのがよく、好ましくは4～8モルである。

さらに、銅触媒としては、例えば、金属銅粉末、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、沃化第一銅、沃化第二銅、弗化第一銅、蟻酸銅、銅アセチルアセトナート、酢酸第一銅、酢酸第二銅、酸化第一銅、酸化第二銅等の銅化合物等を挙げることができる。これら金属銅粉末や銅化合物についてはその1種のみを使用してもよく、また、2種以上を組合せて使用してもよい。これらの銅触媒は、金属珪素1モルに対して通常0.005～0.5モル、好ましくは0.01～0.1モルの範囲で使用され、この使用量が0.005モルより少ないと金属珪素の反応率の低下という問題が生じ、また、0.5モルより多くしても金属珪素の反応率やトリアルコキシシランの選択率の向上はみられず、かえって不経済である。また、この銅触媒については、これを上記金属珪素と予め混合粉砕し、窒素気流中200～600

- 7 -

℃を使用してよく、また、2種以上を組合せて使用してもよい。これらの溶媒のうち好ましいのは、反応中に発泡しないものであってその沸点が常圧で100～400℃、好ましくは150～300℃のものである。

銅触媒の存在下に行う金属珪素とアルコールの直接反応を液相で行う場合、その反応は例えば以下のような方法で行う。すなわち、攪拌機付反応容器にアルコール導入管、生成物留出管及び温度計をセットし、反応容器内には金属珪素、銅触媒及び反応溶媒を仕込み、必要により窒素ガス等の不活性ガスや水素ガスを吹込みながら、攪拌下に反応溶媒の沸点（通常100～400℃の範囲内）、好ましくは150～300℃に加熱し、次いでアルコール導入管からアルコールを反応容器内に一定の速度で流し込んで反応させ、生成物留出管より留出してくる反応混合物をこの生成物留出管の出口に接続した冷却器で冷却し凝縮して捕集する。

また、銅触媒の存在下に行う金属珪素とアルコ

- 9 -

ール、好ましくは200～400℃で熱処理して活性化させてから使用してもよい。

また、銅触媒の存在下に行う金属珪素とアルコールの直接反応を液相で行う場合に使用する溶媒としては、それが反応系で安定であって所定の反応温度にまで上昇可能なものであればよく、種々の炭化水素化合物を使用することができ、例えば、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、エイコサン等のパラフィン系炭化水素、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、シメン、ジエチルベンゼン、ブチルベンゼン、ブチルトルエン、オクチルベンゼン、ドデシルベンゼン、ジドデシルベンゼン等のアルキルベンゼン系炭化水素あるいはその水素化物、ジフェニル、ジフェニルエーテル、モノエチルジフェニル、ジエチルジフェニル、トリエチルジフェニル等のジフェニル系炭化水素あるいはその水素化物、アルキルナフタリン系炭化水素あるいはその水素化物、トリフェニル系炭化水素あるいはその水素化物等を挙げることができ、その1種のみ

- 8 -

ールの直接反応を気相で行う場合、その反応は縦型反応器あるいは横型反応器を使用する従来公知の方法と同じでよく、金属珪素及び銅触媒が充填された反応器を通常150～600℃、好ましくは200～400℃に加熱しながら、アルコールを不活性ガスや水素ガスで希釈しあるいは希釈することなく導入し、留出してくる反応混合物を反応器の出口に接続した冷却器で冷却し凝縮して捕集する。

このようにして得られた反応混合物には、好ましくは直ちに有機ハロゲン化合物を添加し、その精製操作までの保存中あるいは精製操作中に安定剤として有機ハロゲン化合物が所定の割合で共存するようにする。この目的で使用する有機ハロゲン化合物としては、それが蒸留により容易に分離除去できるものであればよく、例えば、塩化メチル、臭化メチル、弗化メチル、沃化メチル、塩化エチル、臭化エチル、弗化エチル、沃化エチル、塩化n-プロピル、臭化n-プロピル等のハロゲン化アルキルや、ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲ

- 10 -

ン化アルケニルや、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化アリールや、その他クロホルム、四塩化炭素、酢酸クロライド等を挙げることができ、好ましくはトリアルコキシシランのアルキル基と同じ炭素数のハロゲン化アルキルがよい。そして、この有機ハロゲン化物の使用量については、上記反応混合物中に通常0.0001~20重量%、好ましくは0.001~10重量%であり、より好ましくは0.01~6重量%である。0.0001モルより少ないと充分な安定化効果を発揮することができず、また、20重量%より多く使用しても安定化効果の向上は認められず、経済的に不利である。

安定剤として有機ハロゲン化物が共存する反応混合物についてはこれを蒸留により精製し、特にトリアルコキシシランに対して沸点差の大きい有機ハロゲン化物を使用することにより容易に高純度のトリアルコキシシランを得ることができる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例、比較例及び試験例に基いて、本

- 11 -

の他、4重量%であり、金属珪素の反応率は81.9重量%でトリメトキシシランの選択率は77.9重量%であった。

このようにして得られた反応混合物を二分し、その一方(A)には23g(約2重量%に相当)の塩化メチルを添加し、また、他方(B)には何も添加せず、それぞれの反応混合物(A)及び(B)について蒸留を行い、沸点範囲60℃までの初留、沸点範囲79~81℃の本留、沸点範囲120~122℃の後留及び査残とに分留し、各留分についてガスクロマトグラフィによりその組成を調べた。分留の結果を第1表に、また、ガスクロマトグラフィ分析の結果を第2表にそれぞれ示す。

第 1 表

| 反応混合物 | 留 分 (g) |     |     |     |
|-------|---------|-----|-----|-----|
|       | 初 留     | 本 留 | 後 留 | 査 残 |
| A     | 319     | 523 | 239 | 59  |
| B     | 239     | 425 | 417 | 59  |

- 13 -

発明方法を具体的に説明する。

#### 実施例 1

平均粒度200 $\mu$ mの金属珪素500gと塩化第一銅25gとを磁性ボールミルで2時間粉砕混合し、これを石英管に充填し、電気炉で窒素ガス気流中600℃で3時間熱処理した。

次に、アルコール導入管、窒素ガス導入管、生成物留出管及び温度計を備えた直径10cm×高さ23cmのステンレス製縦横傾付反応器に上記の如く熱処理した金属珪素と塩化第一銅の混合物と沸点280℃のアルキルベンゼン系炭化水素(三菱油化株式会社製商品名:AB-HL)1.000ℓを仕込み、反応温度170~180℃で純度99.9重量%以上のメチルアルコール30ml/hr.及び窒素ガス20ml/min.を導入しながら80時間反応させ、生成物留出管から反応混合物2.280gを回収した。この反応混合物をガスクロマトグラフィで分析した結果、その組成はメタノール13.3重量%、トリメトキシシラン60.8重量%、テトラメトキシシラン21.5重量%及びそ

- 12 -

第 2 表

| 反 応<br>混 合 物 | 留 分 | 組 成 (wt%) |      |      |      |
|--------------|-----|-----------|------|------|------|
|              |     | MeOH      | TMS  | QMS  | その他  |
| A            | 初留  | 46.7      | 51.8 | 0.5  | 0.9  |
|              | 本留  | 0.1       | 99.3 | 0.4  | 0.2  |
|              | 後留  | 0         | 0.8  | 97.1 | 1.1  |
|              | 査残  | 0         | 0    | 2.4  | 97.6 |
| B            | 初留  | 46.7      | 51.6 | 0.6  | 1.1  |
|              | 本留  | 0.1       | 99.2 | 0.4  | 0.2  |
|              | 後留  | 0         | 0.9  | 96.8 | 2.3  |
|              | 査残  | 0         | 0    | 2.6  | 97.4 |

(注) TMS: トリメトキシシラン

QMS: テトラメトキシシラン

#### 実施例 2

上記実施例1と同様にして得られた反応混合物に塩化メチルを添加し、トリメトキシシラン50重量%、テトラメトキシシラン20重量%、未反応メチルアルコール25重量%、塩化メチル1.5重量%及びその他3.5重量%の組成を有する反応混合物とした。

- 14 -

この反応混合物をガス抜口に塩化カルシウム管を取付けたステンレス容器中に充填して15~20℃の室温中に放置し、10日ごとにガスクロマトグラフィ分析を行ってトリメトキシシランとテトラメトキシシランの含有量についてその経時変化を調べた。結果を第3表に示す。

#### 試験例1

純度99重量%のトリメトキシシラン122g中にメチルアルコール32gと塩化メチル4.6g(2.9重量%)とを添加し混合して試料混合物を調製した。この試料混合物について、上記実施例2と同様にしてトリメトキシシランとテトラメトキシシランの含有量についてその経時変化を調べた。結果を第3表に示す。

#### 試験例2

塩化メチルの添加を行わなかった以外は上記試験例1と同様にして試料混合物を調製し、トリメトキシシランとテトラメトキシシランの含有量についてその経時変化を調べた。結果を第3表に示す。

- 15 -

第 3 表

|     |     | 当 初  | 10日目 | 20日目 | 30日目 |
|-----|-----|------|------|------|------|
| 実施  | TMS | 50.0 | 49.1 | 48.7 | 48.1 |
| 例 1 | QMS | 20.0 | 20.2 | 21.3 | 22.0 |
| 試験  | TMS | 77.0 | 75.9 | 75.3 | 74.4 |
| 例 1 | QMS | 0    | 1.2  | 2.3  | 3.5  |
| 試験  | TMS | 77.0 | 63.3 | 57.0 | 51.3 |
| 例 2 | QMS | 0    | 17.3 | 25.2 | 32.3 |
| 試験  | TMS | 75.0 | 74.0 | 73.1 | 72.4 |
| 例 3 | QMS | 0    | 1.4  | 2.6  | 3.5  |
| 試験  | TMS | 75.0 | 69.7 | 65.0 | 62.7 |
| 例 4 | QMS | 0    | 9.6  | 15.7 | 18.6 |

(注) TMS: トリメトキシシラン

QMS: テトラメトキシシラン

TES: トリエトキシシラン

QES: テトラエトキシシラン

#### [発明の効果]

本発明方法によれば、未反応アルコールを含有する反応混合物中のトリアルコキシシランの安定性が著しく向上し、これを蒸留してトリアルコキ

- 17 -

#### 試験例3

純度99重量%のトリエトキシシラン164g中にエチルアルコール46gと塩化エチル6.3g(2.9重量%)とを添加し混合して試料混合物を調製した。この試料混合物について、上記実施例2と同様にしてトリエトキシシランとテトラエトキシシランの含有量についてその経時変化を調べた。結果を第3表に示す。

#### 試験例4

塩化エチルの添加を行わなかった以外は上記試験例3と同様にして試料混合物を調製し、トリエトキシシランとテトラエトキシシランの含有量についてその経時変化を調べた。結果を第3表に示す。

- 16 -

シランを分餾精製する際にその回収率が著しく向上するほか、反応混合物を蒸留して容易に高純度のトリアルコキシシランを収率良く得ることができ。

特許出願人 多摩化学工業株式会社  
代 理 人 弁 理 士 成 瀬 勝 夫  
(外2名)

- 18 -